

Bibliographic Information

Carbonic acid esters. Gaenzler, Wolfgang; Kabs, Klaus; Schroeder, Gunter. (Rohm G.m.b.H., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1976), 8 pp. Addn. to Ger. Offen. 2,334,736. CODEN: GWXXBX DE 2431330 19760115 Patent written in German. Application: DE 74-2431330 19740629. CAN 84:105019 AN 1976:105019 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
DE 2431330	A1	19760115	DE
1974-2431330	19740629		
DE 2431330	C2	19881222	

Priority Application

DE 1974-2431330	19740629
-----------------	----------

Abstract

Carbonic acid esters, e.g., (MeO)₂CO, were prepd. by the reaction of an alc. with CO and O at 140-50° under pressure in the presence of a cupric or cuprous halide complex with a phosphine, phosphine oxide, or a phosphite ester.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 C 69-96

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 31 330 A1

①1

Offenlegungsschrift 24 31 330

②1

Aktenzeichen: P 24 31 330.2

②2

Anmeldetag: 29. 6. 74

④3

Offenlegungstag: 15. 1. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Kohlensäureestern

⑥1

Zusatz zu:

P 23 34 736.6

⑦1

Anmelder:

Röhm GmbH, 6100 Darmstadt

⑦2

Erfinder:

Gänzler, Wolfgang, Dr., 6100 Darmstadt; Kabs, Klaus, Dipl.-Chem. Dr.,
6101 Seeheim; Schröder, Günter, Dr., 6105 Ober-Ramstadt

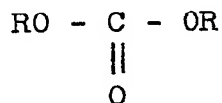
DT 24 31 330 A1

Verfahren zur Herstellung von Kohlensäureestern.

Zusatz zu Hauptpatent

(Anm. P 23 34 736.6)

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlensäureestern der allgemeinen Formel



in der R einen Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe der Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylreste bedeutet,

durch Umsetzung eines Alkohols mit Kohlenmonoxyd und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators. Die Erfindung stellt eine Weiterentwicklung des Verfahrens gemäß Hauptpatent (Anmeldung P 23 34 736.6) dar.

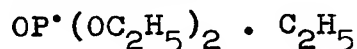
Kohlensäureester haben, seitdem Polycarbonate als wertvolle Kunststoffe eine bedeutende Rolle spielen, eine entsprechende Bedeutung erlangt. Zu Polycarbonaten kommt man bekanntlich durch Umsetzung von Glykolen oder Diphenolen mit Alkyl-, Aralkyl- oder Arylcarbonaten. Eine besondere Rolle spielt bei der großtechnischen Herstellung von Polycarbonaten die Umsetzung von Bisphenol A mit Phosgen oder die Veresterung dieses Diphenols mit Kohlensäureestern. Bisher werden die zuletztgenannten Ester durch Umsetzung eines Alkohols mit Phosgen oder Chlorformiat in Gegenwart einer basischen anorganischen oder organischen Verbindung hergestellt. Nach der DT-OS 21 10 194 werden Kohlensäureester bei der Umsetzung eines Alkohols mit Kohlenmonoxyd und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators erhalten, der aus einer Verbindung eines Metalls der

Gruppe I b, II b oder VIII des periodischen Systems besteht oder eine solche Verbindung enthält. Die durch Beispiele belegte Ausführung in der Beschreibung, daß die Umsetzung bis zu einer quantitativen Ausbeute, bezogen auf die eingesetzten Reaktanten ablaufe, läßt aufgrund der nachstehenden Überlegung die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens zweifelhaft erscheinen: Nach den Beispielen betragen die Ausbeuten an Dimethylcarbonat 96,2 %, an Diäthylcarbonat 97,5 %, an Dibenzylcarbonat 96 % - und zwar in allen Fällen bezogen auf die eingesetzte Kupferverbindung. Führt man die gleiche Ausbeuteberechnung bei dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung durch, bezieht man also die erhaltene Kohlendensäureestermenge auf die Menge des im Katalysator enthaltenen Kupfers, so kommt man etwa bei Beispiel 2 auf einen Zahlenwert von rund 4400 %. Es liegt auf der Hand, daß ein Verfahren, bei dem nach Beispiel 1 der DT-OS 21 10 194 für die Herstellung von 370 t Dimethylcarbonat 424 t Kupferchlorür notwendig wären, nicht als technisch interessanter Prozeß angesprochen werden kann, wobei man bei einer solchen Umsetzung nicht von einem katalytischen Verfahren sprechen kann. - Ein in der genannten Anmeldung enthaltenes viertes Beispiel hat eine etwa 5 Stunden dauernde kontinuierliche Durchführung des anmeldegemäßen Verfahrens zum Gegenstand. Die mitgeteilten Werte lassen eine Aussage über die Wirksamkeit von Kupferchlorür - dem einzigen "beispielhaft genannten Katalysator" in dieser Anmeldung - bei der kontinuierlichen Durchführung des anmeldegemäßen Verfahrens nicht zu.

Das zum Stand der Technik gehörende Vorgehen wurde gemäß Hauptpatent dadurch verbessert, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt wird, das sich vor oder während der Reaktion aus einem Kupfersalz und, soweit dieses nicht ~~das~~ als Chlorid oder Bromid vorliegt, aus dem Chlorid oder Bromid eines anderen Metalles und weiterhin aus einem Triarylphosphinoxid

oder einem organischen Phosphit, Phosphat oder Phosphonat gebildet hat bzw. bildet. Dabei ist die Wirksamkeit jener katalytischen Systeme, an deren Aufbau ein Chlorid beteiligt ist, etwas größer als die der zum Teil aus einem Bromid bestehenden Katalysatoren. - Eine deutliche Verbesserung der oben gekennzeichneten katalytischen Systeme wird erreicht, wenn an deren Aufbau zusätzlich ein Salz der Übergangsmetalle der III. bis VIII. Nebengruppe des periodischen Systems beteiligt ist. Die Verbindungen des Cers, Titans, Tantals, Wolframs, Rheniums und Eisens haben sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen. Neben einer offensichtlichen Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit solcher vermutlich zweikerniger Komplexe bewirkt die Mitverwendung löslicher Salze der genannten Übergangsmetalle die Erhöhung der Löslichkeit von Kupfer-I-chlorid bzw.-bromid in Methanol oder anderen als Reaktionsmedium verwendeten Alkoholen. - Von den zur Durchführung des Verfahrens gemäß Hauptpatent und im gleichen Sinne des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbaren Alkoholen seien in erster Linie Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, Butanol, Benzylalkohol oder Cyclohexanol genannt-

Die nachstehenden Phosphorverbindungen können als Liganden bildende Komponenten der katalytisch wirksamen Systeme verwendet werden: Triphenylphosphinoxid und die Alkyl- oder halogensubstituierten Triarylphosphinoxyde, wie Tris-p-chlorphenyl-phosphinoxid oder Tris-p-toluyolphosphinoxid, weiterhin Phosphite, wie Triäthylphosphit oder Triallylphosphit, Phosphate, wie Triäthylphosphat oder Tris (2 Chloräthyl)phosphat und Tris (2 Bromäthyl)phosphat. Das Tris (2,3-Dibrompropyl)-phosphat kann ebenso verwendet werden wie Oligophosphate, von denen das im Beispiel 11 f der Hauptanmeldung genannte Oligophosphat unter dem Handelsnamen PHOSGARD C 22 R bekannt ist. Auch Phosphonate, z.B.



sind, wie dies in einem der Beispiele der Hauptanmeldung erläutert wird, im Sinne der Erfindung verwendbar. Beim Einbringen von z.B. Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid in Alkohol entstehen bekanntlich die entsprechenden Ester der phosphorigen oder Phosphorsäure, so daß man sich die erfindungsgemäß mitzuverwendenden Phosphite bzw. Phosphate durch Umsetzung des verwendeten Alkohols mit den entsprechenden Halogeniden im Reaktionsgemisch bilden lassen kann.

Obwohl für die Herstellung der katalytischen Systeme gemäß Hauptpatent Kupfer mit besonderem Vorteil in Form seines Chlorids oder Bromids eingesetzt wird, kann man auch von anderen löslichen Kupfersalzen, z.B. von dem Acetat, Sulfat, Nitrat, Cyanid oder Acetylacetonat ausgehen, jedoch ist in einem solchen Falle die Mitverwendung eines anderen löslichen Chlorids oder Bromids unerlässlich.

Es wurde nun gefunden, daß überraschenderweise das Verhältnis, in dem Kupfer, Chlor bzw. Brom und Phosphor am Aufbau der verwendeten Katalysatoren beteiligt sind, für deren Wirksamkeit von entscheidender Bedeutung ist. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß es sich bei den katalytisch wirksamen Systemen um komplexe Kupferverbindungen, an deren Aufbau Phosphor bzw. phosphorhaltige Gruppierungen und Chlor oder Brom als Liganden beteiligt sind, handelt. Eine optimale Wirksamkeit dieser Katalysatoren wird erreicht, wenn das Mol-Verhältnis Cu^{I} zu Cl bzw. Br zu P etwa 1 : 1 : 1 ist. Verwendet man jedoch Komplexe, in denen Cu^{II} Zentralatom ist, muß, um die maximale Wirksamkeit solcher Komplexe zu erzielen, das Mol-Verhältnis von Cu^{II} zu Cl (Br) zu P etwa 1 : 2 : 2 betragen. Auf die Möglichkeit, Verbindungen der Metalle der III. bis VIII. Gruppe des periodischen Systems bei der Herstellung der Katalysatoren mitverwenden zu können,

wurde bereits hingewiesen. Insoweit gelten die Erkenntnisse des Verfahrens gemäß Hauptpatent auch für die vorliegende Zusatzanmeldung.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert -wiederum in Übereinstimmung mit den für das Verfahren gemäß Hauptpatent geltenden Bedingungen- die Anwendung von Druck, wobei der Partialdruck von Kohlen-monoxyd und Sauerstoff zusammengekommen in Grenzen von z.B. 10 bis 150 atm, schwanken kann. Wenn Sauerstoff in Form von Luft zur Anwendung kommt, wird zweckmäßigerweise ein höherer Druck angewendet als bei der Oxydation mit reinem Sauerstoff. - Auch die Reaktionstemperatur kann wie bei der Durchführung des Verfahrens gemäß Hauptpatent in gewissen Grenzen, z.B. innerhalb des Bereichs von 100 bis 250°C, schwanken.

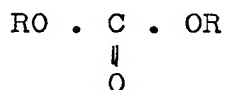
Die nachstehenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren, ohne den nachgesuchten Schutz auf eben diese Ausführungsformen zu beschränken. Unter den 11 Beispielen befinden sich solche, die als Vergleichsbeispiele angeführt werden, um den Vorteil zu demonstrieren, der mit der Verwendung von erfindungsgemäß aufgebauten Katalysatorsystemen verbunden ist. Es handelt sich dabei um die Beispiele 5, 7, 9 und 10. Diese Vergleichsbeispiele sind in der nachstehenden Tabelle gekennzeichnet.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde folgendermaßen vorgegangen: In einem mit Teflon überzogenen heizbaren 2 l-Autoklaven wurden 700 ml Methanol als Lösungsmittel und 2 g des Katalysators vorgelegt. Danach wurde der Autoklav verschlossen, 40 atm CO und 40 atm Luft aufgepreßt und auf etwa 140 bis 150°C hochgeheizt. Der Druck sank während der Reaktion sehr stark ab. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurde das Reaktionsprodukt destillativ aufgearbeitet. Das gebildete Carbonat wurde mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie, der Massenspektroskopie und der Gaschromatographie identifiziert.

Beispiel Nr.	Katalysatorsystem	Vergleichs- beispiele	Dimethylcarbonat (in g)
1	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Br} \cdot \text{P} (\text{OCH}_3)_3$		12,9
2	$\text{CuCl}_2 \left[\text{OP} (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$		8,7
3	$\text{CuBr}_2 \left[\text{OP} (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$		8,5
4	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cl} \text{P} (\text{OC}_6\text{H}_5)_3$		15,6
5	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cl} \left[\text{P} (\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$	+	3,5
6	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Br} \text{P} (\text{OC}_6\text{H}_5)_3$		10,5
7	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Br} \left[\text{P} (\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$	+	2,2
8	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Br} \text{P} (\text{OCH}_3)_3$		12,9
9	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Br} \left[\text{P} (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$	+	2,3
10	$\text{Cu}^{\text{I}} \text{Br} \left[\text{P} (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right]_3$	+	4,8
11	$\text{Cu}^{\text{II}} \text{Cl}_2 \left[\text{P} (\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \right]_2$		19,7

Anspruch 1

Verfahren zur Herstellung von Kohlensäureestern der allgemeinen Formel



in der R einen Kohlenwasserstoffrest aus der Gruppe der Alkyl-
Aralkyl- oder Cycloalkylreste bedeutet,
durch Umsetzung eines Alkohols mit CO und Sauerstoff in Gegenwart
eines Katalysatorsystems, das sich vor oder während der Reaktion
aus einem Kupfersalz und -soweit dieses nicht das Chlorid oder
Bromid ist- aus dem Chlorid oder Bromid eines anderen Metalles
und weiterhin aus einem Triarylphosphinoxid oder einem organischen
Phosphat, Phosphit oder Phosphonat gebildet hat bzw. bildet gemäß
Hauptpatent (Anmeldung P 34 23 34 736.6),

dadurch gekennzeichnet,

daß in dem katalytisch wirksamen Kupferkomplex das Mol-Verhältnis
zwischen Cu^{I} zu Cl (Br) zu P etwa 1 : 1 : 1 und das Mol-Verhält-
nis Cu^{II} zu Cl (Br) zu P etwa 1 : 2 : 2 ausmacht.

Anspruch 2

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
Katalysatorsystem zusätzlich aus einem Salz, insbesondere dem
Chlorid oder Bromid der Übergangsmetalle der III. bis VIII.
Nebengruppe des periodischen Systems aufgebaut ist.

Anspruch 3

Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das sich bildende Katalysatorsystem im Reaktionsmedium
gelöst ist.

509883/0969

214871